

## ЕЛЕКТРОНІКА, РАДІОТЕХНІКА ТА ЗАСОБИ ТЕЛЕКОМУНІКАЦІЙ

УДК 681.382

В.М. Коваль

### МОДЕЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ВХОДЖЕННЯ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ДОМІШОК (Eu і Y) В НАНОКРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ

#### Вступ

Плівки нанокристалічного кремнію, леговані рідкоземельними металами (РЗМ), завдяки своїм унікальним властивостям широко досліджуються як активні шари тонкоплівкових оптоелектронних приладів. Зокрема, введення РЗМ забезпечує покращені електричні властивості, зростання фоточутливості матеріалу, появу фото- і електролюмінісценції в спектральному діапазоні від УФ- до ІЧ-області. Для ефективного керування цими властивостями необхідні чіткі уявлення про природу електрично- і оптичноактивних домішкових центрів. Вивченню цього питання було присвячено ряд праць, однак більшість із них містить результати моделювання Ег-вмісних оптичних домішкових центрів [1–3]. Крім того, суперечливим залишається питання характеру впливу РЗМ на електропровідність кремнію (донорний/акцепторний).

Раніше ми отримали і дослідили основні властивості кремнієвих плівок, легованих європієм та ітрієм [4–6]. Інтерпретація цих експериментальних даних потребує проведення додаткових спеціальних вимірювань і відповідного теоретичного підґрунтя, чому й присвячується дана стаття.

#### Постановка задачі

Метою даної статті є побудова модельних уявлень про природу електрично- і оптичноактивних РЗМ-центрів у плівках нанокристалічного кремнію та зіставлення їх з експериментальними даними.

#### Теоретичний аналіз РЗМ-домішкових центрів

У даній статті моделювання РЗМ-домішкових центрів складається з таких кроків:

- аналіз можливого найближчого хімічного оточення і форми входження домішок у ма-

теріал, що дасть змогу встановити природу домішкових центрів;

- визначення глибини залягання домішкових рівнів, що відкриє можливість інтерпретації характеру впливу домішкових рівнів на електричні та оптичні властивості;

- встановлення місцезнаходження РЗМ-домішок у нанокристалічному матеріалі.

У наших експериментах для введення рідкоземельних домішок у кремнієву плівку використовується метод електронно-променевого випаровування сплаву Si:РЗМ. Відомо, що складові сплаву випаровуються незалежно один від одного. Таким чином, пара випаровуваної речовини складатиметься з атомів і молекул кремнію та рідкоземельних домішок. Хоч випаровування проводилось в умовах високого вакууму, в камері завжди знаходиться деяка кількість залишкових газів, основним з яких є кисень. Тому при дослідженні утворення РЗМ-домішкових центрів буде розглядатись взаємодія трьох елементів: кремнію, кисню і рідкоземельних елементів (Eu, Y).

Згідно з електронегативністю за Полінгом, як європій (0,97), так і ітрій (1,22) утворюють з киснем (3,5) іонний зв'язок, а з кремнієм (1,8) – ковалентний полярний.

Європій у хімічних з'єднаннях може проявляти два ступеня окиснення – +2 і +3. Тому атом Eu з електронною конфігурацією  $4f^7 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$  при взаємодії з киснем віддає два або три електрони, відповідно (електронна конфігурація  $4f^7 5s^2 5p^6$  і  $4f^6 5s^2 5p^6$ ). Атому кисню на зовнішньому електронному рівні не вистачає двох електронів для повного заповнення 2p підрівня ( $2p^4$ ). В результаті залежно від ступеня окиснення європію є можливими два типи кисневого оточення: EuO (на один атом європію припадає один атом кисню) і  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (два атоми європію зв'язуються з трьома атомами кисню). Отже, при формуванні оксидних домішкових центрів європій входить у плівку в дво- або триіонізованому стані.

Ітрій у хімічних з'єднаннях проявляє єдиний ступінь окиснення (+3), тому при взаємодії з киснем віддає йому три електрони, перетворюючись на іон  $\text{Y}^{+3}$  (електронна конфігурація атома та іона  $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$  і  $4s^2 4p^6$ , відповідно).

При формуванні в кремнієвій плівці силіцидних домішкових центрів рідкоземельна домішка вступає з кремнієм у ковалентний зв'язок, а тому в плівці вона матиме атомну форму.

З огляду на два можливих хімічних оточення РЗМ-домішки в кремнію можна передбачити формування двох різних домішкових центрів — кисневого та силіцидного, які створюватимуть у забороненій зоні кремнію різні енергетичні рівні.

У силіцидному домішковому центрі атом рідкоземельного елемента заміщає атом кремнію. Оскільки в Eu валентними є два або три електрони, а в Y — три електрони, то при взаємодії з кремнієм, в якого в хімічний зв'язок вступатимуть чотири електрони, дані домішки поведитимуть себе як акцептори.

Глибина залягання енергетичних рівнів класичних однозарядних акцепторних домішок у кремнію (Al, B) визначається водневоподібною моделлю, згідно з якою при введенні в кремній атома акцепторної домішки йому не вистачає одного електрона для заповнення ковалентного зв'язку, тобто утворюється дірка. Домішковий центр можна вважати як нерухомий від'ємний заряд і рухомий навколо нього додатний заряд, що схожий на водневий атом, для якого енергія електрона визначається відомим із квантової механіки виразом [7]

$$E_{d,a} = \frac{m^* Z^2 e^4}{8h^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0 n^2} = \frac{13,52 Z^2}{\varepsilon^2} \left( \frac{m^*}{m_0} \right) \text{ (eV)}, \quad (1)$$

де  $E_{d,a}$  — глибина залягання донора, акцептора;  $m^*$  — ефективна маса;  $Z$  — порядковий номер елемента;  $e$  — заряд електрона;  $h$  — стала Планка;  $\varepsilon$  — відносна діелектрична стала;  $\varepsilon_0$  — діелектрична стала;  $n$  — головне квантове число;  $m_0$  — маса електрона.

При застосуванні даної формули було взято до уваги, що дірка знаходиться не лише в кулонівському полі іона РЗМ, а й в періодичному полі ґратки ( $m^*$ ), а також те, що взаємодія дірки з іоном відбувається у твердому тілі ( $\varepsilon$ ). Розрахунок положення акцепторних рівнів у кремнію дає результат 0,05 eV незалежно від природи домішок. Однак така модель не завжди справедлива навіть для класичних домішок у кремнію (енергія іонізації різних домішок дещо різниться між собою). Однією з причин відхилення експериментальних даних від теоретично розрахованих може бути неврахування природи самої домішки, а саме зарядового стану домішкового остову. Дійсно, при зростанні порядкового номера елемента має зростати вплив атомного остову на валентні електрони,

а отже, й на енергію їх іонізації. Оскільки порядкові номери РЗМ досить великі, то можна стверджувати, що РЗМ створюватимуть глибокі рівні в кремнії (енергія іонізації більше 0,1 eV). Крім того, слід враховувати, що європей у дво-валентному стані виступає як двозарядна домішка. Відомо, що домішки заміщення, валентність яких відрізняється більш ніж на одну від валентності атомів матриці, створюють глибокі рівні, причому їх може бути кілька, які відповідають їх різним зарядовим станам.

Отже, атоми Eu і Y створюють у кремнії глибокі акцепторні рівні, причому у випадку європію їх може бути два.

Однак через велику відмінність у ковалентних радіусах РЗМ-домішки і кремнію (185 пм — Eu, 162 пм — Y, 117 пм — Si) утворення домішок заміщення ускладнене і більш ймовірно, що атом РЗМ входить у міжвузля. Відомо, що валентні електрони домішкових атомів проникнення не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків з атомами матриці, але можуть бути задіяні в електропровідності, тому, як правило, вони є донорами. Крім того, оскільки в міжвузлі знаходиться і велика кількість атомів кисню, а РЗМ є відомим геттером, то можна передбачити формування кисневих домішкових центрів донорного характеру.

Таким чином, в кремнію можна передбачити співіснування двох типів рівнів — неглибоких донорних і глибоких акцепторних. Очевидно, співвідношення концентрації кисневих і силіцидних домішкових центрів визначатиметься технологічними умовами.

Оскільки нанокристалічний кремній являє собою гетерофазний матеріал, то постає питання місцезнаходження рідкоземельної домішки в плівці. Можна виділити три можливих варіанти розміщення РЗМ у нанокристалічному матеріалі: нанокристаліті, аморфній матриці та на міжфазній межі нанокристаліт—аморфна матриця.

При аналізі місцезнаходження РЗМ слід відштовхуватись від таких двох експериментально встановлених фактів, наявних у літературних джерелах. З даних з фотолюмінесценції (ФЛ) відомо, що РЗМ знаходиться в/або поблизу нанокристалітів, оскільки завдяки їм здійснюється ефективне накачування рідкоземельного іона. При цьому аморфна матриця, очевидно, не розглядається. З іншого боку, відомо, що ступінь легування кристалічного кремнію РЗМ надто низький через важкість внесення даної домішки в ґратку кристалічного

матеріалу. Тому, очевидно, домішка займатиме більш енергетично вигідні місця – міжкристалічну межу і аморфну матрицю. Якщо зіставити два наведених факти, то можна побачити, що найбільш вірогідним місцезнаходженням РЗМ-домішки в нанокристалічній плівці є міжкристалічна межа.

### Результати експериментальних досліджень

Технологічні умови отримання плівок нанокристалічного кремнію, легованого Eu і Y, можна знайти в наших попередніх публікаціях [4–6]. Аналіз хімічного складу матеріалу проводився методами оже-електронної спектроскопії, ВІМС і РФЕС, основні результати якого було викладено в [5]. Згідно з цими даними, у найбільшій кількості до складу плівки увійшли кремній, рідкоземельні домішки та кисень, інші неконтрольовані домішки були в мізерно малих концентраціях, якими можна знехтувати. Тому у формуванні домішкових центрів дійсно можна передбачити участь лише цих трьох елементів. Більше того, було встановлено, що РЗМ вступає в хімічний зв'язок як з кремнієм, так і з киснем, тобто в плівці існує два домішкових центри. Згідно з даними РФЕС, було показано, що європій у плівці має дві різні валентності (+2 і +3), концентраційне співвідношення між цими двома станами визначається технологічними умовами отримання.

З аналізу оже-електронних спектрів (рис. 1) можна зробити висновок про місцезнаходження домішкових атомів у нанокристалічній плівці.

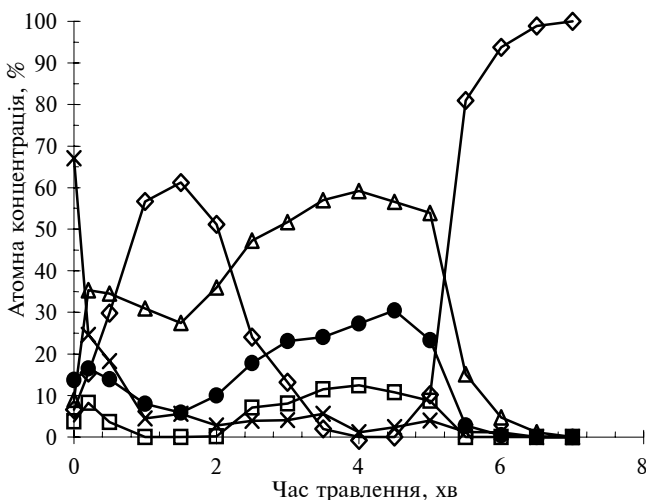


Рис. 1. Концентраційний розподіл елементів у структурах *nc-Si:Eu/p-Si*, отриманий за допомогою оже-електронної спектроскопії: x – C; • – O; Δ – Eu; □ – SiO<sub>2</sub>; ◇ – Si

ці. По-перше, з огляду на досить високу концентрацію РЗМ у плівці, вони не можуть знаходитись в нанокристалітах. По-друге, з концентраційного розподілу РЗМ вздовж плівки видно, що дані домішки в більшій кількості виділяються на межі поділу плівка–підкладка, тобто там, де є велика кількість дефектних місць. А оскільки відомо, що поверхня нанокристаліту має багато дефектів, то за аналогією можна вважати, що атоми домішок у товщі плівки знаходитимуться на поверхні кристалітів, тобто в міжкристалічній області.

Для дослідження глибини залягання домішкових рівнів було проведено температурні дослідження провідності плівок (рис. 2).

Дані криві являють собою типові напівпровідникові залежності і характеризуються від'ємним ТКО, що для цих зразків лежить у діапазоні  $-0,12$ – $-1,66$  %/град. Відомо, що лінійність даних залежностей свідчить про термоактиваційний зонний механізм провідності, тобто що з підвищенням температури електропровідність зростає за рахунок переходу частини носіїв заряду з домішкових рівнів або валентної зони в зону провідності. За кутом нахилу кривих можна визначити енергію активації домішкових рівнів, величина якої в даній статті вивчалась залежно від концентрації домішки та температури осадження плівки.

Аналізуючи температурні характеристики, можна побачити, що як для європію, так і для ітрію характерна наявність двох груп рівнів – неглибоких (0,04 і 0,05 еВ для Eu і Y, відповідно) та глибоких (0,25–0,48 еВ залежно від температури осадження). Видно, що нахили кривих плівок з РЗМ відрізняються від нахилу кривої чистої кремнієвої плівки, що свідчить про входження РЗМ-домішок до складу обох домішкових центрів (глибоких і неглибоких).

Як було показано в статті [6], отримані плівки мали електронний тип провідності і введення РЗМ призводило до її зростання. Очевидно, це зумовлено іонізацією неглибоких домішкових рівнів при кімнатній температурі. Звідси можна визначити, що характер неглибоких рівнів донорний. І згідно з теоретичними міркуваннями, наведеними вище, склад домішкових центрів, що відповідають за ці рівні, є РЗМ-кисень.

Проведені в статті [4] вимірювання фотоструму показали, що в переважній більшості випадків введення РЗМ призводило до зростання провідності зразка при освітленні. Це

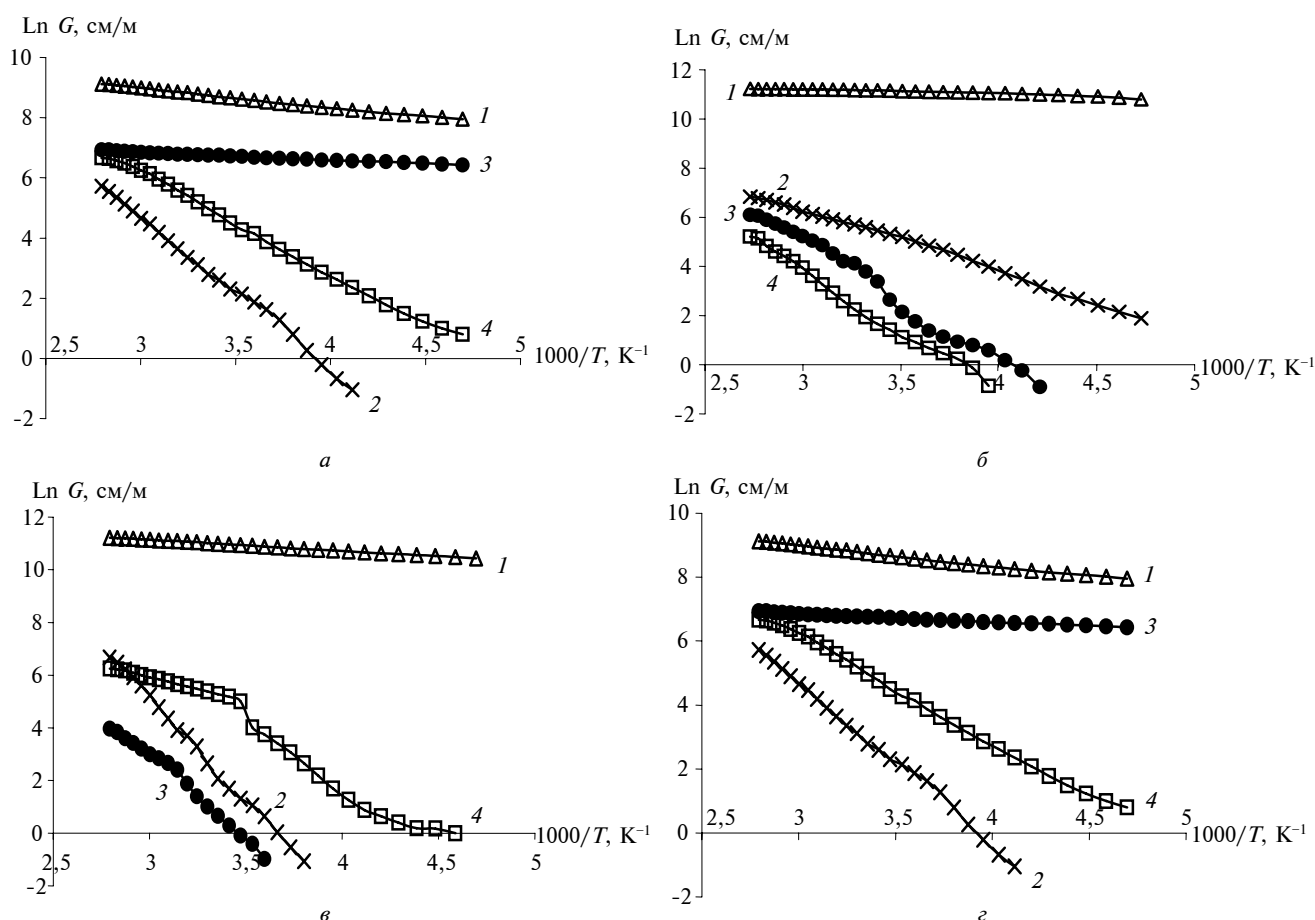


Рис. 2. Температурні дослідження провідності плівок, осаджених на підкладку при температурі, °C: а – 130; б – 250; в – 300; г – 350; атомний концентрації: 1 – Si:Y (30 %); 2 – Si:Y (10 %); 3 – Si:Eu (30 %); 4 – Si

могло бути зумовлено двома причинами: фотоіонізацією глибоких центрів або захопленням неосновних нерівноважних носіїв заряду на глибоких рівнях. Оскільки РЗМ створюють у кремнії глибокі акцепторні рівні, то їх фотоіонізація призводитиме до зменшення струму електронного напівпровідника. Тому дані глибокі рівні слугують у матеріалі пастками. Згідно з теоретичними обґрунтуваннями, наведеними вище, склад домішкових центрів, які відповідають за ці рівні, є РЗМ-Si.

У даній статті продемонстровано концентраційну залежність природи домішкового рівня на прикладі ітрію. Так, як видно з рис. 2, зразки, атомний вміст яких дорівнював близько 30 % Y, характеризувались наявністю неглибоких домішкових рівнів, а зразки із вмістом 10 % Y – глибоких рівнів за будь-якої температури осадження. Звідси випливає, що при низьких концентраціях атоми РЗМ входять у вузли кристалічної ґратки, заміщуючи кремній, а при високих концентраціях ці атоми починають

займати переважно міжвузля, утворюючи неглибокі донорні центри.

Крім того, по рис. 2 можна встановити залежність природи домішкового центра від температури осадження, яка спостерігається лише для європію. На цьому рисунку наведено дані для європейських зразків з високою атомною концентрацією домішок (близько 30 %). Видно, що при низьких температурах осадження, як і при ітрієвих домішках, спостерігається наявність неглибоких донорів. Однак із зростанням температури в плівці формуються переважно глибокі рівні. Така поведінка європію, очевидно, пов'язана з його можливістю мати дві різні валентності. Із зростанням температури осадження більше європію входить до складу плівки в двовалентному стані, який і формує глибокі рівні. Дане припущення добре узгоджується з даними РФЕС [5], згідно з якими при підвищених температурах осадження в плівці міститься більше  $\text{Eu}^{+2}$ , ніж  $\text{Eu}^{+3}$ . Крім того, за величиною енергії зв'язку було встановлено,

що в двовалентному стані європій взаємодіє з кремнієм, а тривалентний стан характерний для кисневого оточення.

### Висновки

Теоретичний аналіз рідкоземельних домішок (Eu і Y) в нанокристалічному кремнії показав формування двох домішкових центрів — кисневого і силіцидного, які створюють у забороненій зоні кремнію відповідно неглибокі донорні та глибокі акцепторні рівні. Запропоновані модельні уявлення добре узгоджуються з експериментальними даними і пояснюють роль

РЗМ-домішок в електропровідності та фоточутливості матеріалу.

Експериментально було встановлено, що формування електрично- і оптичноактивних центрів визначається температурою осадження плівки і концентрацією домішок, що дає змогу встановити зв'язок технологічних умов з електричними та оптичними властивостями матеріалу.

В подальшому планується побудувати кількісні моделі електро- і фотопровідності нанокремнію, легованого європієм та ітрієм.

В.М. Коваль

МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВХОЖДЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ (Eu и Y) В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ

Предложены модельные представления о природе РЗМ-примесных центров в пленках нанокристаллического кремния. С помощью результатов анализа химического состава материала, а также температурных измерений сопротивления проведено сопоставление теоретических и экспериментальных данных. Установлено, что природа примесных центров изменяется в зависимости от условий получения пленок (температура осаждения) и концентрации примеси.

V.M. Koval

MODEL REPRESENTATIONS ON INTRODUCTION OF RARE-EARTH DOPANTS (Eu AND Y) IN NANOCRYSTALLINE SILICON

In this paper, we reveal model representations on the nature of RE dopant centers in nanocrystalline silicon films. Using the results of chemical composition analysis and temperature measurements of resistance, we compare theoretical and experimental data. Crucially, we determine that the nature of dopant centers changes depending on the conditions of films processing (temperature deposition) and dopants concentration.

1. Мездрогина М.М., Аннаоразова М.П., Теруков Е.И. Формирование оптически активных центров в пленках аморфного гидрированного кремния при легировании эрбием // Физика и техника полупроводников. — 1999. — 33, № 10. — С. 1260–1263.
2. Emtsev V.V., Ammerlaan C.A.J., Andreev B.A. Shallow donors in silicon coimplanted with rare-earth ions and oxygen // Physica B. — 2001. — 308-310. — P. 350–353.
3. Prokofiev A.A., Yassievich I.N., Vrielinck H. Microscopic theory of erbium ion de-excitation processes in silicon // Optical materials. — 2006. — 28. — P. 825–830.
4. Коваль В.М., Шмырева А.Н. Гетероструктурные преобразователи на основе нанокристаллического кремния // Радиотехника: Сб. научн. тр. — Харьков: ХНУРЭ, 2006. — Вып. 145. — С. 57–62.
5. Коваль В.М., Шмырева О.М. Дослідження домішкових центрів Eu в кремнієвих плівках // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. — 2007. — № 5. — С. 36–40.
6. Коваль В.М., Шмырева А.Н. Гетероструктурные преобразователи на основе пленок nc-Si:Eu // Харьк. нанотехн. ассамблея-2006: Тез. докл. — Харьков: ХФТИ, 2006. — С. 185.
7. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / Пер. с англ. — М.: Мир, 1977. — 562 с.